熱力学の問題と拡張(基研短期研究会『統計物理の現状と展望』〜STATPHYS19に向けて〜,研究会報告)

北原, 和夫

熱力学の問題と拡張

東京工業大学応用物理学科
北原和夫

[はじめに]

非平衡熱力学は1947年Prigogine[1]によって定式化された。平衡熱力学における関係式が，時間・空間的に局所的に成り立つと仮定する。これより，局所的エントロピーに対する発展方程式

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{J}_S = \sigma[S]$$

が得られる。エントロピー生成速度$\sigma[S]$は（不可逆的流れ)×(熱力学的力）という形に表される。線形熱力学では，

[不可逆的流れ] $\propto$ [熱力学的力]

を仮定する。この比例係数について Onsager 相反定理[2]が成り立つ。これまでの非平衡熱力学で不明瞭なのは，平衡熱力学から出発して非平衡系に拡張しているためにはじめのところで流速場の緩和（粘性現象等）は熱力学の枠組みから外れていることである。熱力学量として運動量も取り入れる体系が望ましい。また,「熱力学的力」と「不可逆的流れ」の定義が曖昧で，結局エントロピー生成速度の式を導いてのち、これを力と流れの積であると見なすことが根拠となっている。さらに，熱がパルスとして伝播する場合，緩和時間よりも速いところまで拡張する必要がある。これについては，すでに，Onsager-Machlup が Extended thermodynamics を提唱している[3]また，揺らぎに関する Einstein-Boltzmann の原理は熱力学の枠内で定式化されたものであるが，これを非平衡系に拡張することは可能か否かの問題がある。

[平衡系と非平衡系]

平衡系としては，外界とエネルギーも粒子も交換しない系を「孤立系 (isolated system)」と呼び，一つの熱浴とエネルギーの交換をする系を「閉じた系 (closed system)」と呼び，エネルギーと粒子を交換できる系を「開いた系 (open system)」と呼ぶ。一つの熱浴と接触している限り，任意の初期条件から出発しても，熱浴と同じ温度（T），化学ポテンシャル（μ）をもつ平衡状態になる。平衡状態までにいたる過渡的状態は非平衡である。非平衡とは，系内あるいは系と熱浴の間に流れ（熱流・物質流）が存在する系のことである。

非平衡条件，即ち，系内に流れを保つために，外界からエネルギー（物質）を注入する。一般に流れJが線形に減衰するとして

$$\frac{dJ}{dt} = -\gamma J, \qquad J(t) = J_0 e^{-\gamma t} \to 0$$

[1] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles* (Desoer, 1947).
[2] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.
[3] L. Onsager and S.Machlup, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1505.

となるが，外力を入れると，

$$\frac{dJ}{dt} = -\gamma J + F, \qquad J(t) \to \frac{F}{\gamma}$$

となり，流れが保たれる。二つの熱浴（それぞれ温度，化学ポテンシャルが T_1, μ_1 および T_2, μ_2）に挟まれた系において，$T_1 \neq T_2$ である限り，熱流が保持され，$\mu_1 \neq \mu_2$ である限り物質流が保持される。一般に，熱流・物質流は温度差 ΔT，化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ が小さい限りこれらに比例すると考えられるが，差が大きいときには，全く新しい現象が起こる。例えば，空間的構造，時間的構造が生まれる。このような，平衡から離れた系において，熱力学概念が重要か否かは明かでない。Glansdorff-Prigogine の「発展の一般規準」[4]と呼ばれる法則がある。これは熱力学的力と流れの間に線形関係がない場合でも成り立つが，必ずしも一般的ではないし，局所平衡の安定性に基づくもので，基本的には平衡状態の性質を表している。

［平衡熱力学］

単純流体の系は内部エネルギー E，体積 V，エントロピー S，質量 M_γ（γ は化学種を表す。いま、c 成分からなる系を考えることにする）などによって記述される。熱力学関係式は

$$dE = -PdV + TdS + \sum_{\gamma=1}^{c} \mu_\gamma dM_\gamma$$

である。エントロピーの示量性

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda M_1, \cdots, \lambda M_c) = \lambda S(E, V, M_1, \cdots, M_c)$$

より，以下の Gibbs-Duhem 関係式が導かれる。

$$\begin{cases} ST = E + VP - \displaystyle\sum_{\gamma=1}^{c} M_\gamma \mu_\gamma \\ \\ SdT = VdP - \displaystyle\sum_{\gamma=1}^{c} M_\gamma d\mu_\gamma \end{cases}$$

密度量 $s = S/V$，$e = E/V$，$\rho_\gamma = M_\gamma/V$ を導入すると，Gibbs-Duhem 関係式は

$$\begin{cases} sT = e + P - \displaystyle\sum_{\gamma} \rho_\gamma \mu_\gamma \\ sdT = dP - \displaystyle\sum_{\gamma} \rho_\gamma d\mu_\gamma \end{cases}$$

と表される。時刻 t，位置 $\mathbf{r}$ における速度場を $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ で表す。局所的運動エネルギー密度は $\rho v^2/2$ であるから，全エネルギー密度は $\varepsilon = \rho v^2/2 + e$ となる。流れがあるとき「全エネ

[4] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley, 1971) 邦訳「構造，安定性，ゆらぎ」（みすず書房）．

ルギー」が保存量である（外場があるときはポテンシャルエネルギー密度を加える)。これを Gibbs-Duhem 関係式に入れると拡張された熱力学関係式が得られる[5]。

$$Tds = d\varepsilon - \mathbf{v}\cdot d(\rho\mathbf{v}) - \sum_{\gamma=1}^{c}\left(\mu_\gamma - \frac{v^2}{2}\right)d\rho_\gamma$$

この微分形はエントロピー密度を保存量の密度α_iで表したものである。

$$ds = \sum_i F_i d\alpha_i$$

ここで係数 F_i は熱力学的力と呼ぶべきものである[6]。そして，保存量の輸送は熱力学的力の非一様性によって生じる。

非平衡系では，上の微分は流体中の質量要素内の状態変化に関するものであるという解釈になると，これを流体力学におけるラグランジュ微分として読み替えるのが自然である。

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{1}{T}\frac{D\varepsilon}{Dt} + \frac{\mathbf{v}}{T}\cdot\frac{D(\rho\mathbf{v})}{Dt} - \sum_{\gamma=1}^{c}\frac{1}{T}\left(\mu_\gamma - \frac{v^2}{2}\right)\frac{D\rho_\gamma}{Dt}$$

一方，現象論的な保存則は以下のように表される。

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \mathrm{div}[(\varepsilon+P)\mathbf{v} - \boldsymbol{\sigma}' : \mathbf{v} + \mathbf{Q}] = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho\mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla P + \nabla : \boldsymbol{\sigma}' \\[2ex] \dfrac{\partial\rho_\gamma}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_\gamma\mathbf{v} + \mathbf{j}_\gamma) = \text{反応項} \end{cases}$$

エネルギー保存則を内部エネルギーで表す理解しやすい。

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathrm{div}(e\mathbf{v} + \mathbf{Q}) = -P\mathrm{div}\mathbf{v} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} : \sigma'_{ij}$$

$-P\mathrm{div}\mathbf{v}$は体積膨張に対して静水圧のする仕事である。右辺第二項はは粘性による加熱である。エントロピー生成速度は

$$\sigma[S] = \nabla\left(\frac{1}{T}\right)\cdot\mathbf{J}_\varepsilon + \nabla\left(-\frac{\mathbf{v}}{T}\right) : (-\boldsymbol{\sigma}') + \sum_{\gamma=1}^{c}\nabla\left(-\frac{\mu_\gamma - v^2/2}{T}\right)\cdot\mathbf{j}_\gamma$$

となる。これは拡張された熱力学関係式を思い起こすと，解釈が明かである。まず，保存則を

$$\frac{\partial\alpha_j}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{J}_j = 0$$

[5] P. C. Martin, O. Parodi and P. S. Pershian, *Phys. Rev.* **A6** (1972) 2401; W. van Saarloos, D. Bedeaux and P. Mazur, *Physica* **107A** (1981) 109, 147.

[6] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (Dover, New york, 1984), Chap.4.; H. B. Callen, *Thermodynamics* (Wiley, 1960).

と表そう。流量 $\mathbf{J}_j$ を可逆部分 $\mathbf{R}_j$ と不可逆部分 $\mathbf{I}_j$ とに分ける。

$$\mathbf{J}_j = \mathbf{R}_j + \mathbf{I}_j$$

保存量

$$\alpha_j = \begin{cases} \varepsilon & \text{エネルギー密度} \\ \rho\mathbf{v} & \text{運動量密度} \\ \rho_\gamma & \text{質量密度} \end{cases}$$

に対応して流れの可逆部分 $\mathbf{R}_j$ は

$$\mathbf{R}_j = \begin{cases} -\nabla\cdot[(\varepsilon+P)\mathbf{v}] \\ -\nabla:(\rho\mathbf{v}\mathbf{v}+P\mathbf{1}) \\ -\nabla\cdot(\rho_\gamma\mathbf{v}) \end{cases}$$

となる。また、流れの不可逆部分は

$$\mathbf{I}_j = \begin{cases} -\nabla\cdot\mathbf{J}_\varepsilon = -\nabla(\mathbf{Q}-\boldsymbol{\sigma}':\mathbf{v}) \\ \nabla:\boldsymbol{\sigma}' \\ -\nabla\cdot\mathbf{j}_\gamma \end{cases}$$

となる。こうすると、エントロピー生成速度は

$$\sigma[S] = \sum_j \mathbf{I}_j\cdot\nabla F_j = \sum_j \mathbf{I}_j\cdot\mathbf{X}_j$$

と表される。ここで，輸送に対する力は $\mathbf{X}_j \equiv \nabla F_j$ である。従来の教科書[7]では、

$$\sigma[S] = \mathbf{Q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\nabla\mathbf{v}}{T}:\boldsymbol{\sigma}' - \sum_{\gamma=1}^{c}\mathbf{j}_\gamma\cdot\nabla\left(\frac{\mu_\gamma}{T}\right)$$

というふうに表し、粘性に対する熱力学的力は $\nabla\mathbf{v}/T$ であるとする。しかし、その根拠はない。むしろ、以下のように、熱力学的力を保存量についてのエントロピーの微分で定義して

$$F_j = \frac{\partial s}{\partial\alpha_j} = \begin{cases} \dfrac{1}{T} \\ -\dfrac{\mathbf{v}}{T} \\ -\dfrac{\mu - v^2/2}{T} \end{cases}$$

[7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon, New york, 1959) ; S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (Dover, New york, 1984).

上で述べたように，$\mathbf{X}_j \equiv \nabla F_j$とおくことが論理的である。

線形熱力学というのは，不可逆的流れと力の勾配との比例関係を仮定する。

$$\mathbf{I}_i = \sum_j \mathbf{L}_{ij} : bfX_j$$

と表す。運動量流についてこの線形関係を

$$-\sigma'_{ij} = L_{ij,kl}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(-\frac{v_l}{T}\right) + L_{ij,k}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{1}{T}\right)$$

と表す。通常の Navier-Stokes 方程式を再現するためには、

$$L_{ij,kl} = T\eta\left(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) + T\zeta\delta_{ij}\delta_{kl}$$

および

$$L_{ij,k} = L_{ij,kl}v_l$$

とおけばよい。エネルギー流に対しては、

$$(\mathbf{J}_\varepsilon)_i = L_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{i,jk}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(-\frac{v_k}{T}\right)$$

と表す。ここで

$$\begin{cases} L_{i,jk} = L_{jk,i} = L_{jk,il}v_l \\ \\ L_{ij} = \lambda\delta_{ij} + L_{i,jk}v_k \end{cases}$$

とおく。以上から明かなように「輸送係数」の間には

$$\begin{cases} L_{ij,kl} = L_{kl,ij} \\ \\ L_{i,jk} = L_{jk,i} \\ \\ L_{ij} = L_{ji} \end{cases}$$

という対称性がある。

また、$\mathbf{v} = \mathbf{0}$ のときは $L_{i,jk} = L_{jk,i} = 0$, $L_{ij} = L_{ji} = \lambda\delta_{ij}$となる。

［拡張された熱力学］[8]

Onsager は不可逆過程の熱力学を拡張して、エントロピーは保存量だけの関数ではなく，不可逆流にも依存するものとして，現象論的式

$$\sum_j R_{ij}\dot{\alpha}_j = \xi_i$$

[8]D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.* **51**(1988) 1105.

における熱力学力ξ_jが

$$\xi_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} + \frac{d}{dt}\frac{\partial S}{\partial \dot{\alpha}_i}$$

となることを主張する。エントロピーは上に凸の関数であるから

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\sum_{ij} s_{ij}\alpha_i\alpha_j - \frac{1}{2}\sum_{ij} m_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j + \cdots$$

と展開できる。すると，運動方程式は

$$\sum_j (m_{ij}\ddot{\alpha}_j + R_{ij}\dot{\alpha}_j + s_{ij}\alpha_j) = 0$$

となる。これを熱流に応用する。対流はないものとする（$\mathbf{u} = 0$）。エントロピー密度は内部エネルギー密度eと熱流$\mathbf{Q}$の関数であり，その微分は次のように表される。λは熱伝導率であり，τは適当な時定数である。

$$ds = \frac{1}{T}de - \frac{\tau}{\lambda}\mathbf{Q}\cdot d\mathbf{Q}$$

すると、$\partial S/\partial \alpha_i$に対応して$1/T$，$\dot{\alpha}_i$に対応して$\mathbf{Q}$，$\partial S/\partial \dot{\alpha}_i$に対応して$-\tau\mathbf{Q}/\lambda$，$R_{ij}$に対応して$1/\lambda$となるから，現象論的式は

$$\mathbf{Q} = \lambda\left(\nabla\frac{1}{T} - \frac{\tau}{\lambda}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{Q}\right)$$

となる。エネルギー保存則は

$$\frac{\partial e}{\partial t} = C\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{Q}$$

と書けるから、

$$\tau\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\kappa}{C}\nabla^2 T = 0$$

が得られる。ここで、$\kappa T^2 = \lambda$とおいた。温度に対する方程式は減衰波動方程式であるから、熱波を記述できる。

拡張された熱力学は，より広い非平衡現象を記述できるという意味で興味深いが，その統計力学的根拠を明かにする必要がある。

[熱力学揺らぎ現象論] [9,10]

質量密度、運動量密度、エネルギー密度など場の量に対するFokker-Planck方程式を求める。その際に、Fokker-Planck方程式が漸近的に$t \to \infty$で平衡分布を与え、かつ平均値（一次のモーメント）に対する方程式が通常の流体方程式となるようにする。この二つの条件によってFokker-Planck方程式の形が決定できる。

---

[9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon, 1959), Chap. 17; W. van Saarloos, D. Bedeaux and P. Mazur, *Physica* **107A** (1981) 109, 147.

[10] K. Kitahara, K. Miyazaki, M. Malek-Mansour and G. Nicolis, *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations* (Eds., T. Musha, S. Sato and M. Yamamoto, Ohmsha, 1991) p. 611.

我々は巨視的保存量の集合 $\{\alpha\}$ を考えることにする。時刻 t においてこれらの物理量が実現する確率汎関数を $P(\{\alpha\},t)$ とする。平衡状態においては

$$P_{eq}(\{\alpha\}) \propto \exp\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

となる。ここで S は全系のエントロピーで

$$S = \int d^3\mathbf{r} \quad s(\mathbf{r},t)$$

と表される。

一般の非平衡状態において確率汎関数は関数空間における Fokker-Planck 方程式に従うものとしよう。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(\{\alpha\},t) &= \int d^3\mathbf{r}\sum_i \frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}[F_i(\mathbf{r})P(\{\alpha\},t)] \\ &+ \int d^3\mathbf{r}\sum_{ij}\frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\int d^3\mathbf{r}' D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[-\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}+\frac{\delta}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right]P(\{\alpha\},t)\end{aligned}$$

ここで $\delta/\delta\alpha_i(\mathbf{r})$ は汎関数微分を表す。$D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ が行列として正値であれば、Fokker-Planck 方程式が漸近安定性をもつことを示すことができる。

次に，モーメントについての方程式は，Boltzmann 定数を微小パラメーターとして，揺らぎの小さい極限で考えることにすると、

$$\frac{\partial}{\partial t}\alpha_i(\mathbf{r}) = F_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d^3\mathbf{r}' D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}$$

で与えられることになる。これが現象論的発展方程式と一致するように $F_i(\mathbf{r})$ ，$D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ を選ぶのである。

揺らぎを導入した流体方程式を

$$\frac{\partial}{\partial t}\alpha_i(\mathbf{r}) = F_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d^3\mathbf{r}' D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')} + R_i(\mathbf{r},t)$$

とおくと，これが Fokker-Planck 方程式と矛盾しないためには

$$\langle R_i(\mathbf{r},t)R_j(\mathbf{r}',t')\rangle = 2D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta(t-t')$$

となることが要請される。詳しいことは文献 (10) に述べてある。Landau-Lifshitz の結果と異なる点はエネルギーの揺動力のところである。

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathrm{div}(e\mathbf{u}) + P\mathrm{div}\mathbf{u} + \frac{\partial}{\partial x_n}\lambda\frac{\partial}{\partial x_n}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\sigma'_{ji} + R_e(\mathbf{r},t)$$

とすると，内部エネルギーに対する揺動力は

$$R_e(\mathbf{r},t) \equiv -\mathrm{div}\mathbf{q}(\mathbf{r},t) + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}S_{ji}(\mathbf{r},t)$$

とおけることがわかる。q は揺動熱流であり，$S_{ij}(\mathbf{r},t)$ は揺動応力である。実は，Landau-Lifshitz では，平衡のまわりで線形化したのでエネルギーの揺らぎのところに揺動応力の項が出てこないのであって，Navier-Stokes 方程式において$\sigma'_{ij} \rightarrow \sigma'_{ij} + S_{ij}$とおけば，エネルギーの式にも粘性加熱項と一緒に揺動応力項が現れるのである。